

URETHANE PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE COMPOSITION AND ITS USE

Patent number: JP59230076
Publication date: 1984-12-24
Inventor: NOMURA SHIGERU; others: 02
Applicant: SEKISUI KAGAKU KOGYO KK
Classification:
- international: C09J3/16; C09J7/02
- european:
Application number: JP19830106397 19830613
Priority number(s):

Abstract of JP59230076

PURPOSE: The titled composition useful for non-rigid vinyl chloride tape, providing improved pressure-sensitive properties and tape characteristics stably, containing a specific polyol compound previously processed into a high polymer compound and a polyisocyanate compound in a specific ratio.

CONSTITUTION: (A) A polyol compound (having 5,000-30,000 mol.wt., and 2-2.4 functional groups) obtained by reacting (i) a polyol component containing $\geq 15\text{wt}\%$ polybutadiene compound (preferably having 1,000-5,000 number-average molecular weight, and 2.2-2.4 functional groups) having $\geq 60\text{wt}\%$ butadiene unit of 1,4-bond, and terminal hydroxyl groups with (ii) a polyisocyanate in an equivalent ratio (NCO/OH) of isocyanate group in the component ii to hydroxyl group in the component i of 0.2-0.65 is blended with (B) a polyisocyanate compound in an equivalent ratio of isocyanate group in the component B to hydroxyl group in the component A of 0.6-1, to give the desired composition.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—230076

⑬ Int. Cl.³

C 09 J 3/16
7/02

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

7102—4 J
6770—4 J

⑭ 公開 昭和59年(1984)12月24日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 11 頁)

⑮ ウレタン系粘着剤組成物及びその使用方法

八幡市西山和気11番地の3

⑯ 特 願 昭58—106397

⑰ 出 願 昭58(1983)6月13日

⑱ 発 明 者 野村茂

伊丹市車塚2丁目70番

⑲ 発 明 者 柳沢邦夫

⑳ 発 明 者 木谷誠

枚方市桜町4丁目71番

㉑ 出 願 人 積水化学工業株式会社

大阪市北区西天満2丁目4番4号

明 細 書

発 明 の 名 称

ウレタン系粘着剤組成物及びその使用方法

特 許 請 求 の 範 囲

1) 1,4-結合しているブタジエン単位が60重量%以上を占め、末端に水酸基を有するポリブタジエン化合物(A)が15重量%以上含まれるポリオール成分(A)とポリイソシアネート化合物(B)とが、ポリオール成分(A)の水酸基に対する化合物(B)のイソシアネート基の当量比(NCO/OH)が0.2~0.65になるように配合し反応させて得られたポリオール化合物(C)と、ポリイソシアネート化合物(D)を主成分として、化合物(C)の水酸基に対する化合物(D)のイソシアネート基の当量比(NCO/OH)が0.6~1であるようになされていることを特徴とするウレタン系粘着剤組成物

2) ポリオール成分(A)が、1,4-結合しているブタジエン単位が60重量%以上を占め、末端に

水酸基を有するポリブタジエン化合物(A)が15重量%以上と、芳香環と2個の水酸基を持つ化合物(A)が3~10重量%含まれるものである特許請求の範囲第1項記載のウレタン系粘着剤組成物

3) ポリブタジエン化合物(A)が数平均分子量1000~5000であり、平均官能基数2.2~2.4である特許請求の範囲第1項または第2項記載のウレタン系粘着剤組成物

4) ポリオール化合物(C)が、数平均分子量5,000~30,000であり、平均官能基数が2~2.4である特許請求の範囲第1項、第2項または第3項記載のウレタン系粘着剤組成物

5) 化合物(D)のイソシアネート基と反応性を有しない芳香族もしくは芳香族-脂肪族共重合体系の石油樹脂(E)を含有する特許請求の範囲第1項、第2項、第3項または第4項記載のウレタン系粘着剤組成物

6) 1,4-結合しているブタジエン単位が60重量%以上を占め、末端に水酸基を有するポリブ

- タジエン化合物(A)が15重量%以上含まれるポリオール成分(A)とポリイソシアネート化合物(B)とが、ポリオール成分(A)の水酸基に対する化合物(B)のイソシアネート基の当量比(NCO/OH)が0.2~0.65になるように配合し反応させて得られたポリオール化合物(C)と、ポリイソシアネート化合物(D)を主成分として、化合物(C)の水酸基に対する化合物(D)のイソシアネート基の当量比(NCO/OH)が0.6~1であるようになされているウレタン系粘着剤組成物を、基材表面に塗布し、加熱して化合物(C)と化合物(D)を反応させることを特徴とするウレタン粘着剤組成物の使用方法
- 7) ポリオール成分(A)が、1,4-結合しているブタジエン単位が60重量%以上を占め、末端に水酸基を有するポリブタジエン化合物(A)が15重量%以上と、芳香環と2個の水酸基を持つ化合物(A)が3~10重量%含まれるものである特許請求の範囲第5項記載のウレタン系粘着剤組成物の使用方法

る問題がある。又、乾燥や溶剤回収のために設備工程が複雑化し、溶剤を効率よく回収するのが困難である等の欠点があつて、溶剤を使用しない無溶剤タイプの粘着剤が開発されつゝある。例えば、イソシアネート基を両末端にするプレポリマーと、両末端に水酸基を有するポリオールを反応させることにより無溶剤タイプの粘着剤を得ることが知られているが、該粘着剤の塗布されたテープのテープ物性は粘着層形成時における強度に影響され、安定した性能を得ることが困難である。又、得られるテープ物性も充分満足すべきものではなく、これは空気中の水分とイソシアネート基が反応して、ポリマー鎖長が充分伸長しないことに起因すると考えられる。

特開昭56-82864号公報では、粘着剤層の凹凸(ハジキ)防止のため、両末端に水酸基を有するブタジエンホモポリマー他からなる活性水素基含有化合物成分と有機イソシアネートとを反応させて高分子化させて得た末端に少

- 8) ポリオール化合物(C)が、数平均分子量5,000~30,000であり、平均官能基数が2~2.4である特許請求の範囲第6項または第7項記載のウレタン系粘着剤組成物の使用方法

- 9) 化合物(D)のイソシアネート基と反応性を有しない芳香族もしくは芳香族-脂肪族共重合体系の石油樹脂(E)を含有する特許請求の範囲第6項、第7項、または第8項記載のウレタン系粘着剤組成物の使用方法

発明の詳細な説明

本発明は感圧性粘着テープ、シート、ラベル等の粘着ないしは接層層に使用され、特に軟質塩化ビニルテープ用粘着剤として好適に使用されるウレタン系粘着剤組成物及びその使用方法に関する。

従来において、感圧性粘着テープ等を製造するには、粘着剤を溶剤に溶かした溶液をテープ基材等に塗布し、溶剤を揮発、乾燥させて粘着剤層を形成させていたが、この様に溶剤を用いる方法は、溶剤が飛散するため作業環境が悪化す

なくとも1個の活性水素を有する成分と、ポリイソシアネート成分を含有する組成物を提案している。

しかし、この上記の組成物においても、粘着性能、テープ物性が満足すべきものとは云えない。これは、発明者の確認した通りよれば、上記公報において提案している組成物のブタジエンホモポリマーを構成する1,2結合しているブタジエン単位がポリマーの弾性を高くする傾向にあり過ぎること、ブタジエンホモポリマーの官能水酸基数が2より少なくなる傾向にあること、該ブタジエンホモポリマー、ポリイソシアネート等の配合割合が最適範囲ではないと考えられる。

本発明は、上記従来の欠点を解消し、予め高分子化したポリオール化合物とポリイソシアネート化合物を主成分とするものであり、ポリオール化合物のポリマー鎖長が充分伸長し、結果として、良好な粘着性能、テープ物性を安定的に得られるウレタン系粘着剤組成物及びその使用

方法を提供するものである。

本発明におけるウレタン系粘着剤組成物は、基本的には予め高分子化されたポリオール化合物(C)とポリイソシアネート化合物(D)から構成されている。そして、ポリオール化合物(C)は、末端に水酸基を有するポリブタジエン化合物(A)が15重量%以上含まれるポリオール成分(A)及びポリイソシアネート化合物(B)が配合され、反応させて得られる。

末端に水酸基を有するポリブタジエン化合物(A)とは、1,4-結合しているブタジエン単位がその中で60重量%以上を占め、末端に水酸基を有している。又、該化合物(A)はブタジエン単位の二重結合から部分的に分岐されて、結果的に官能基(水酸基)は平均として2.0~2.5個有している。尚、平均官能基数としては2.2~2.4個であることが好ましい。これは最終的に網目構造のポリマーとするためである。

該化合物(A)は数平均分子量が5000~50000の範囲にあり、好ましくは、10000~30000

の範囲に存する。該化合物(A)の中には、1,4-結合しているブタジエン単位以外に1,2-結合しているブタジエン単位や他のものが構成単位として含まれてもよい。

1,2-結合しているブタジエン単位は分岐しているビニル基が被粘着側の分子と物理的に引掛りを生じることが期待される。

又、1,4-結合しているブタジエン単位が100重量%を占めるブタジエンホモポリマーであつてもよい。

化合物(A)において、1,4-結合しているブタジエン単位が100重量%に近づくと、全体として生成されるポリマーが柔軟になり、粘着性が増加する傾向になり、1,2-結合しているブタジエン単位等の割合が増え、1,4-結合しているブタジエン単位が60重量%に近づくと、全体として生成ポリマーが高弾性剛直になり、粘着テープを剥離した場合、被粘着側に粘着剤が残留しない傾向になるが、粘着性はやや低下する傾向になる。

尚、1,2-結合しているブタジエン単位のみで構成されたポリブタジエン化合物は、通常入手できるものでは末端の水酸基の数が2より少なく平均1.5~1.7であり、網目構造のポリマーとするには不適當であつた。

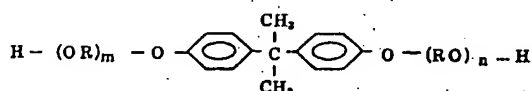
ポリオール成分(A)は、末端に水酸基を有するポリブタジエン化合物(A)以外の、水酸基を有する化合物が含まれることがある。

ポリオール成分(A)を構成する化合物の中で、末端に水酸基を有するポリブタジエン化合物(A)以外には、先ず芳香環と2個の水酸基を持つ化合物(A)が挙げられる。

芳香環と2個の水酸基を持つ化合物(A)は、ポリブタジエン化合物(A)とポリイソシアネート化合物(B)とが反応してポリマーを形成するに際して間に割り込んでポリイソシアネート化合物(B)のイソシアネート基と反応してポリマーの鎖長を延長する効果がある。更に又、芳香環と2個の水酸基を持つ化合物(A)は、生成されるポリマーに対して剛直さを与え、1,4-結合しているブ

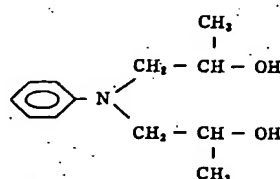
タジエン単位が60重量%以上を占め、末端に水酸基を有するポリブタジエン化合物(A)の柔軟さを補い、生成されるポリマーの弾性を粘着剤として好ましい範囲にする効果もある。

係る化合物(A)の例としては、次のものが例として挙げられる。即ち、ビスフェノールAにエチレングリコールやプロピレングリコールがいくつか付加されたもの；



(Rはエチレングリコール又はプロピレングリコール、m, nは2~10の整数)

あるいはN, N'-ジ-2-オキシプロピルアニリン；



ヤハイドロキノンジ(β-ヒドロキシエチル)

エーテル等がある。

ポリオール成分(A)の中には、ポリブタジエン化合物(A)及び芳香環と2個の水酸基を持つ化合物(A)と他のポリオール(A)が含まれてもよい。

係る、ポリオール(A)としては、80℃以下で液状であるものが好ましく、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、1,4(又は1,3)ブタンジオール、1,6ヘキサジオール、ネオペンテルグリコール等の低分子ジオール、グリセリン、ペンタエリスリールなどの多価アルコール等は鎖延長剤としての働きが期待される。又、ポリオキシエチレングリコール等のポリエーテルジオール、ポリオキシプロピレントリオールの様なポリエーテルトリオール、あるいはこれらのポリオール分子内にトリメチロールプロパン、ペンタエリスリール、グリセリンなどを共縮合させたポリエーテルポリオール類、プロピレングリコールなどの低分子グリコールとフタル酸などの有機2塩基酸との縮合物やε-カプロラクタムの開環

重合物などのポリエステルポリオール類、末端に水酸基を有する1,2ブタジエン結合が90重量%以上で分子量1,000~5,000のポリブタジエン、ブタジエンとステレン共重合物、ブタジエンとアクリロニトリル共重合物等の液状ゴムがポリオール成分(A)の中に混合使用されるポリオール(A)として挙げられる。

本発明における、ポリイソシアネート化合物(B)としては、プロピレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ポリイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)、ω,ω'-ジイソシアネート-1,3-ジメチルベンゼンのような芳香族ポリイソシアネート、1-メチル-2,4-ジイソシアネートシクロヘキサン、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、ω,ω'-ジイソシアネート-1,3-ジメチルシクロヘキサン

等の脂肪族ポリイソシアネートが挙げられる。又、ポリイソシアネート化合物(B)としては、別に前記ポリオール成分(A)で挙げたポリオールに2倍化学当量のジイソシアネートを反応させて得られる、末端にイソシアネート基を有するプレポリマーが使用でき、上記の低分子ポリイソシアネートの混合物にして用いることも可能である。

尚、上記の末端にイソシアネート基を有するプレポリマーは、低分子ポリイソシアネートよりもポリオール成分(A)とポリイソシアネート化合物(B)を反応して得られるポリオール化合物(C)、最終的に得られる粘着剤組成物のポリマー鎖長及び網目の大きさを設計し易い利点がある。本発明ポリオール化合物(C)は、ポリオール成分(A)とポリイソシアネート化合物(B)とを反応させて得られる。ポリオール化合物(C)は、前記した末端に水酸基を有するポリブタジエン化合物(A)単独か、必要であれば芳香環と2個の水酸基を持つ化合物(A)あるいは他のポリオール(A)を加わ

えて、更に低分子ポリイソシアネートや末端にイソシアネート基を有するプレポリマーのポリイソシアネート化合物(B)を混合し、無触媒でもしくは少量の触媒存在下で、加熱撹拌する。反応時間30分~2時間、加熱は60~160℃の範囲で反応を行なわせ、ポリオール成分(A)の末端水酸基とポリイソシアネート化合物(B)の末端イソシアネート基とを反応させて、ウレタン結合を作つて高分子化したポリオール化合物(C)となる。触媒は従来ウレタンの反応に使用されるジブチル錫ラウレート等が使用可能であり、ポリオール成分(A)及びポリイソシアネート化合物(B)の全重量に対し0.0001~1%特に0.001~0.1%の範囲で使用するのが好ましい。

ポリオール成分(A)とポリイソシアネート化合物(B)は、ポリオール成分(A)の水酸基に対してポリイソシアネート化合物(B)のイソシアネート基の当量比(NCO/OH)が0.2~0.65となるように配合し反応させる。

当量比(NCO/OH)が0.2未満であると、

水酸基とイソシアネート基の反応量が不充分であり得られるポリマーの鎖長が充分延長しない。又、当量比(NCO/OH)が0.65を越えると、重合が過度に進行し、更には架橋が進んだり、増粘し水酸基が不足して、後の混合、塗布、反応を進めるのが困難になる。

尚、ポリオール成分(A)とポリイソシアネート化合物(B)を反応させる際には、イソシアネート基と空気中の水分と反応して尿素結合を生成するのを抑制するため、湿度をコントロールした雰囲気下で反応させるのが好ましい。

得られるポリオール化合物(C)は、数平均分子量5,000~30,000、平均官能基数2~2.4となるようになされる。

又、ポリオール化合物(C)を得るに際して、ポリオール成分(A)とポリイソシアネート化合物(B)に加わえ、老化防止剤、軟化剤、充填剤、溶剤あるいは後述するような粘着付与剤を、予め加えてもよい。特に粘着付与剤は、一般に溶解させるために加熱することが必要となるが、反応前

に加えることにより、反応終了後ポリオール化合物(C)に粘着付与剤が相溶性良く溶解するので好ましい。

本発明粘着剤組成物は、上記に説明したポリオール化合物(C)とポリイソシアネート化合物(D)を主成分として、化合物(C)の水酸基に対する化合物(D)のイソシアネート基の当量比(NCO/OH)が0.6~1であるようになされている。

ポリイソシアネート化合物(D)は、上記に説明したポリイソシアネート化合物(D)と同様のものを使用でき、化合物(D)と化合物(B)を同じものを使用することもできる。又、末端にイソシアネート基を有するプレポリマーの方が低分子ポリイソシアネートより好ましいことは前に述べた通りである。

係るポリイソシアネート化合物(D)は、ポリオール化合物(C)と混合され、無触媒もしくは少量の触媒存在下で加熱されることにより、ポリオール化合物(C)の末端水酸基とポリイソシアネート化合物(D)の末端イソシアネート基が反応して、

ウレタン結合を作り、更に高分子化が進行し、架橋構造、網目構造のウレタン粘着剤となる。係る反応においてポリオール化合物(C)が、先に高分子化され、数平均分子量5,000~30,000平均官能基数2~2.4となされているため、網目構造の個々の網目が大きく且つ三次元的に広がって架橋して、結果的に網目の細かい緻密な架橋構造よりも、粘着力が増大し、粘着物性が向上する。

上記ウレタン系粘着剤には、粘着付与剤としてイソシアネート基と反応性を有しない芳香族又は芳香族-脂肪族共重合系の石油樹脂(E)が適宜含有される。粘着付与剤として、従来用いられていたロジン、テルペンフェノール樹脂その他のものはイソシアネート基と反応し、高価なイソシアネート化合物を余分に消費し、係る従来の粘着付与剤と結合したイソシアネートが後で再生して粘着物性を経時的に低下させる。

これに対して、芳香族又は芳香族-脂肪族共重合系の石油樹脂(E)は、イソシアネート基と反応

することはなく、上記の欠点を生じることなく、更にポリオール化合物(C)及びポリイソシアネート化合物(D)より生成されるポリウレタンと相溶性がよく、相分離による接着性の低下を来すことのないものである。該石油樹脂(E)の使用量は適度の粘着付与性を発現させるために、前記ポリオール化合物(C)及びポリイソシアネート化合物(D)の合計量100重量部に対し、10~120重量部とするのがよい。

しかしてこの石油樹脂(E)は、例えばC₉留分を重合するが、もしくはC₉留分とC₁₀又はC₁₁留分とを共重合することによつて得ることができ、これらのうち、軟化点50~150℃で分子量500~1500のものが好適に使用される。該石油樹脂(E)は市販品としても容易に入手することができ、ペトロジン、FTB、タックエース(いずれも商品名で三井石油化学社製)、ハイレジン(商品名、東邦石油樹脂社製)等が挙げられる。

更に、本発明ウレタン系粘着剤組成物中には、

可塑剤を軟化剤として加えてもよい。可塑剤としてはジブチルフタレート、ジオクチルフタレートなどが使用されるが、ウレタン系粘着剤組成物に加えることにより、粘着剤が可塑化されて低粘度化して施工性が増すと共に、低温での粘着力を保持できる。

又、本発明ウレタン系粘着剤組成物には、ヒドロキノン、2,6-ジ tert-ブチル-p-クレゾールのような老化防止剤、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフエニル)ベンゾトリアゾールのような紫外線吸収剤、顔料、充填剤、触媒あるいは溶剤を含有させてもよい。

ここにおける、溶剤は、高分子化したポリオール化合物(C)とポリイソシアネート化合物(D)を主成分とするウレタン系粘着剤組成物を低粘度化して施工性を改善するために必要に応じて選択的に使用するものであり、従来の溶剤型粘着剤のように粘着剤固形分100重量部に対し400～500重量部の割合で使用するのではなく、

るものであるから、製品基材表面で湿分とイソシアネートとの接触は最小限になされるから、安定した粘着物性が得られるのみならず、生成されるポリウレタンのポリマー鎖長が湿分のために、生長が停止されることが避けられ、高性能の粘着物性が得られる。

そして、本発明においてはポリオール成分(A)の中に、1,4-結合しているブタジエン単位が60重量%以上を占め、末端に水酸基を有するポリブタジエン化合物(A)が15重量%以上含まれるから、最終的に生成されるポリウレタンにおいて、過度の架橋構造、網目構造となり、ポリマーの弾性の程度も粘着剤として過度のものとなるので、得られる粘着物性が良好なものとなる。更に、本発明においては、ポリイソシアネート化合物(B)と共に予じめ高分子化したポリオール化合物(C)とポリイソシアネート化合物(D)を主成分とするため、施工における可使時間が長くなり、共に基材上での反応に要する時間は短くなり、施工が容易になると共に、製品の製造選

精々10～50重量部位を使用するものであり、後の溶剤回収を行なうとしても楽に実行できる。本発明ウレタン系粘着剤組成物を用いて粘着フィルム、シートあるいはテープを製造するには、ポリエステルフィルム、軟質塩化ビニルフィルム、不織布、合成樹脂又はゴムの発泡体、和紙等の基材表面に、ポリオール化合物(C)とポリイソシアネート化合物(D)を主成分とするウレタン系粘着剤組成物を塗布し、加熱して化合物(C)と化合物(D)を反応させる。しかる後、基材と共に撹重させ、あるいは切断して製品となす。上記加熱は、空気を単に80～180℃に加熱して接触させることで行なうことができる。

この際、必要であれば加温もしくは除湿操作を行つてもよい。

本発明は上記に説明した通り、本来空気中の湿分と鋭敏に反応するイソシアネート化合物を予じめ可能な限り高分子化してポリオール化合物(C)の中に取り込み、残るイソシアネート化合物(D)と高分子したポリオール化合物(C)を主成分とす

度が飛躍的に大きくなる。

又、本発明は無溶剤もしくは極く少量の溶剤を使用するものであるから、製造が容易になると共に、作業環境が改善される。

以下、いくつかの実施例を示し、本発明の作用効果を確認する。実施例の中で部とあるのは重量部、多とあるのは重量多を示す。又、以下の実施例で示される各試験項目は次の方法により測定されたものである。

S P粘着力；ステンレススチール板に巾20mmの試料を貼着し2mmのゴムローンを1往復して押圧し、15分間放後20℃において300mm/minの速度で180°剝離し、剝離強度を測定した。

ボールタンク；J. DOW法にもとづいて測定。測定温度20℃、単位1/32インチ。

保持力；ステンレススチール板上に1インチ×1インチの面積に試料を貼付

し、2 kgのゴムロールを1往復して押圧し、15分間40℃で放置後、試料の下端に1 kgの荷重をかけてステンレススチール板を垂直に保ち、24時間後のずれの長さを測定した。

低温展開力：巻物とした試料テープを-10℃の冷凍庫内に24時間以上放置した後、60 m/minの一定速度で展開した時の展開力を測定した。

< 実施例 1 >

末端に平均2.3個の水酸基を有し、1.4結合しているブタジエン単位が80%を占めるポリブタジエン化合物（数平均分子量2800、商品名PBd-R45HT、出光石油化学社製）100部に、ビスフェノールAの両末端にエタレングリコールが約1.0分子付加されたジオール（分子量654、商品名BA-10、日本乳化剤社製）27.2部、ポリプロピレングリコールの両末端にトリレンジイソシアネートが結合

は実施例1と同様に実験を行つた。得られたポリオール化合物をPOH-3とする。

< 実施例 4 >

末端に平均1.7個の水酸基を有し、1.2結合しているブタジエン単位が90%以上を占めるポリブタジエン化合物（数平均分子量1400、商品名Nisso PBG-1000、日本曹達社製）50部と、それに対応するポリイソシアネート化合物（実施例1のタケネートL1128）34.5部を、実施例1の混合物に更に加えて反応させ、実施例1と同様にポリオール化合物（以下POH-4とする）を得た。

< 実施例 5 >

実施例1のポリイソシアネート化合物（タケネートL1128）に換えて、ポリテトラメチレングリコールの両末端にトリレンジイソシアネートが結合したポリイソシアネート化合物（数平均分子量1980、商品名タケネートL2710、武田薬品社製）90.7部を加えること以外は実施例1と同様に実験を行つた。得られた

したポリイソシアネート化合物（数平均分子量1656、商品名タケネートL1128、武田薬品社製）75.9部を混合して、500ccのセパラブルフラスコに加え攪拌しながら120℃に加熱して、2時間反応させて、ポリオール化合物（以下POH-1とする）を得た。このPOH-1は常温で粘潤な液体であり、赤外線吸収スペクトルではイソシアネート基の吸収がなかった。

< 実施例 2 >

実施例1のジオール（BA-10）に換えて、ビスフェノールAの両末端にプロピレングリコール約3分子付加されたジオール（分子量380、商品名BAP-3、日本乳化剤社製）15.8部を加えたこと以外は実施例1と同様に実験を行つた。得られたポリオール化合物をPOH-2とする。

< 実施例 3 >

実施例1のジオール（BA-10）に換えて1,6-ヘキササンジオール4.9部を加えること以外

ポリオール化合物をPOH-5とする。

< 実施例 6 >

実施例1のポリイソシアネート化合物（タケネートL1128）に換えて、ジフェニルメタンジイソシアネート1.4部と分子量1300のポリプロピレングリコール54.2部を加えた。このジフェニルメタンジイソシアネートとポリプロピレングリコールは反応してポリイソシアネートを作る。しかして、実施例1と同様にして得られたポリオール化合物をPOH-6とする。

< 実施例 7 >

実施例1のジオール（BA-10）に換えて、ε-カプロラク톤の開環重合物（数平均分子量530、商品名ブラクセル205、ダイセル化学社製）22.1部を加えること以外は実施例1と同様に実験を行つた。得られたポリオール化合物をPOH-7とする。

< 実施例 8 >

実施例1のポリイソシアネート化合物（タケネ

ートL1128)を89.7部とした以外は実施例1と同様にして実験し、得られたポリオール化合物をPOH-8とする。

ポリイソシアネート化合物の量を増すことにより、ポリオール化合物POH-8の分子量は急速に大きくなった。

＜実施例9＞

実施例1のジオール(BA-10)に換えて、ビスフェノールAの両末端にエチレングリコールが約4分子付加されたジオール(分子量396、商品名BA-4、日本乳化剤社製)16.5部を加えること以外は実施例1と同様に実験を行った。得られたポリオール化合物をPOH-9とする。

＜実施例10＞

実施例1のジオール(BA-10)に換えて、ビスフェノールAの両末端にプロピレングリコールが約8分子付加されたジオール(分子量660、商品名BAP-8日本乳化剤社製)27.5部を加えること以外は、実施例1と同様に実験を

たポリイソシアネート化合物(タケネートL2710)90.7部を加えること以外は実施例1と同様にしてポリオール化合物(以下POH-13とする)を得た。

＜実施例14＞

実施例9のポリイソシアネート化合物(タケネートL1128)に換えて、ジフェニルメタンジイソシアネート11.4部と分子量1000のポリテトラメチレングリコール41.7部を加えた。このジフェニルメタンジイソシアネートとポリテトラメチレングリコールは反応してポリイソシアネートを作る。しかして、実施例1と同様にして得られたポリオール化合物をPOH-14とする。

＜実施例15＞

実施例1のジオール(BA-10)に換えて、ε-カプロラク톤の開環重合物(数平均分子量830、商品名ブラクセル208、ダイセル化学社製)34.6部を加えること以外は実施例1と同様に実験を行った。得られたポリオール

行つた。得られたポリオール化合物をPOH-10とする。

＜実施例11＞

実施例1のジオール(BA-10)に換えて、1,4-ブタンジオール3.7部加えること以外は、実施例1と同様にして、得られたポリオール化合物をPOH-11とした。

＜実施例12＞

末端に平均1.7個の水酸基を有し、1,2結合しているブタジエン単位が90%以上を占めるポリブタジエン化合物(数平均分子量3000、商品名Nisso PB-3000、日本曹達社製)50部と、それに対応するポリイソシアネート化合物(実施例1のタケネートL1128)27.6部を、実施例9の混合物に更に加えて反応させ、実施例1と同様にポリオール化合物(以下POH-12とする)を得た。

＜実施例13＞

実施例9のポリイソシアネート化合物(タケネートL1128)に換えて、実施例5で使用し

化合物をPOH-15とする。

＜実施例16＞

実施例9において、ポリイソシアネート化合物(タケネートL1128)を89.7部とした以外は実施例9同様にして実験し、得られたポリオール化合物をPOH-16とする。

ポリイソシアネート化合物の量を増すことにより、ポリオール化合物POH-16の分子量は急速に大きくなった。

(以下空白)

表 I ポリオール化合物の特性表

	数平均分子量	平均官能基数	1,4ブタジエン含量
POH-1	7,600	2.3	39.4%
POH-2	6,900	2.3	41.7
POH-3	5,400	2.3	44.2
POH-4	12,200	2.0	31.6
POH-5	8,100	2.3	36.7
POH-6	7,400	2.3	41.4
POH-7	7,100	2.3	40.4
POH-8	28,000	2.3	36.9
POH-9	7,400	2.3	—
POH-10	7,100	2.3	—
POH-11	5,300	2.3	—
POH-12	11,200	2.1	—
POH-13	8,300	2.3	—
POH-14	8,600	2.3	—
POH-15	7,600	2.3	—
POH-16	27,000	2.3	—

次いで、実施例1～16と同様にポリイソシアネート化合物（タケネートL1128）を水酸基とイソシアネート基の当量比（NCO/OH）が0.75となる様に配合し、ジブチル錫ラウレート0.02部を加えて、軟質塩化ビニルフィルム上に塗工し、120℃で10分加熱して樹厚30μmの粘着テープを得た。各々の粘着テープの物性を表IIに示す。

< 比較例1 >

実施例1に使用されていると同じポリブタジエン化合物（PBd-R45HT）、ジオール（BA-10）及びポリイソシアネート化合物（タケネートL1128）を予じめ高分子化することなく、二次的に加えるポリイソシアネート化合物を含めて配合割合が実施例1と同じになるようにして次の様に混合した。

PBd-R45HT	100部
BA-10	27.2部
タケネートL1128	120.8部
ジブチル錫ラウレート	0.02部

実施例1～16の上記ポリオール化合物POH-1～16、100部に触媒としてジブチル錫ラウレート0.02部を加え、実施例1のポリイソシアネート化合物（タケネートL1128）を水酸基とイソシアネート基の当量比（NCO/OH）が0.75となるように配合した。

（実施例1の場合、ポリオール化合物203.1部に対し、ポリイソシアネート化合物44.8部）この混合液状物をポリエステルフィルムに塗工し、120℃で10分加熱して樹厚25μmの粘着テープを得た。各々の粘着テープの物性を表に示す。

< 実施例17～32 >

実施例1～16におけるポリオール化合物（POH-1～16）100部に粘着付与剤としてイソシアネート基に非反応性である芳香族一脂肪族共重合体系の石油樹脂（商品名タックエース、三井石油化学社製）60部、軟化剤としてジオクチルフタレート69部を加え、粘着付与剤が溶解するまで加熱攪拌して透明な粘着液を得た。

この場合、水酸基とイソシアネート基の当量比（NCO/OH）は0.875となつた。しかし、この混合液をポリエステルフィルム基材に塗工し、実施例1と同様にして粘着テープを得た。その粘着物性は表IIに示す。

< 比較例2 >

比較例1に示した配合に、更に実施例4に示したポリブタジエン化合物（Nissao PB-1000）50部、ポリイソシアネート化合物（タケネートL1128）34.5部を加え、（実施例4の最終的な配合割合と同じになる）、比較例1と同様に粘着テープを得た。

< 比較例3 >

実施例5に示した最終的な配合割合と同じになるように、ポリブタジエン化合物（PBd-R45HT）100部、ジオール（BA-10）27.2部、ポリイソシアネート化合物（タケネートL2710）90.7部、ポリイソシアネート化合物（タケネートL1128）44.8部を混合して、比較例1と同様にして粘着テープを

得た。

< 比較例 4 >

実施例 9 に示した最終的な配合割合と同じになるように、ポリブタジエン化合物 (PBd-R 45HT) 100 部、ジオール (BA-4) 16.5 部、ポリイソシアネート化合物 (タケネート L1128) 120.8 部を混合して、比較例 1 と同様にして粘着テープを得た。

< 比較例 5 >

実施例 11 に示した最終的な配合割合と同じになるように、ポリブタジエン化合物 (PBd-R 45HT) 100 部、1,4-ブタンジオールポリイソシアネート化合物 (タケネート L1128) 120.8 部を混合して、比較例 1 と同様にして粘着テープを得た。

< 比較例 6 >

実施例 15 に示した最終的な配合割合と同じになるように、ポリブタジエン化合物 (PBd-R 45HT) 100 部、ε-カプロラク톤の開環重合物のジオール (ブラクセル 208) 34.6 部、

で、比較例 7 と同様にして粘着テープを得た。

PBd-R 45HT	100 部
BA-4	16.5 部
タックエース	60 部
ジオクチルフタレート	69 部
タケネート L1128	120.8 部
ジブチル錫ラウレート	0.02 部

比較例 7, 8 を実施例 17 ~ 32 と比較すると明らかなように、SP 粘着力、ボールタックとも粘着性が劣っている。

< 比較例 9 >

末端に平均 1.7 個の水酸基を有し、1,2 結合しているブタジエン単位が 90 % 以上を占めるポリブタジエン化合物 (数平均分子量 1400、商品名 Nissao PBG-1000、日本曹達社製) 100 部とポリイソシアネート化合物 (タケネート L1128) 52 部を混合して実施例 1 と同様にして反応させポリオール化合物を得た。このポリオール化合物 100 部に対し、実施例 17 と同様に、粘着付与剤 (タックエース) 60

ポリイソシアネート化合物 (タケネート L1128)

120.8 部を混合して、比較例 1 と同様にして粘着テープを得た。

これらの比較例 1 ~ 6 は実施例 1 ~ 16 と比較すると明らかなように、SP 粘着力、ボールタック、保持力の各粘着力が劣っている。

< 比較例 7 >

軟化剤 (ジオクチルフタレート) に粘着付与剤 (タックエース) を溶解して、実施例 17 における最終的な配合割合になるように各化合物を混合して、軟質塩化ビニルフィルム上に塗工して、実施例 17 と同様にして粘着テープを得た。

PBd-R 45HT	100 部
BA-10	27.2 部
タックエース	60 部
ジオクチルフタレート	69 部
タケネート L1128	120.8 部
ジブチル錫ラウレート	0.02 部

< 比較例 8 >

実施例 25 の最終的な配合割合になるようにし

部、軟化剤 (ジオクチルフタレート) 69 部を加えポリイソシアネート化合物 (タケネート L1128) 31.2 部を水酸基とイソシアネート基の当量比 (NCO/OH) が 0.85 となるように配合して、ジブチル錫ラウレート 0.02 部加えて軟質塩化ビニルフィルム上に塗工して、120℃で10分加熱して樹厚 30 μm の粘着テープを得た。

< 比較例 10 >

比較例 9 のポリブタジエン化合物 (PBG-1000) に換えて、末端に水酸基を平均 1.6 個有し、1,2 結合しているブタジエン化合物 (数平均分子量 2950、商品名 Nissao PBG-3000、日本曹達社製) 100 部、ポリイソシアネート化合物 (タケネート L1128) 22.5 部混合して、以下比較例 9 と同様にして (二次的に使用するポリイソシアネート化合物 (タケネート L1128) は 15.7 部) 粘着テープを得た。

< 比較例 11 >

比較例 9 のポリイソシアネート化合物 (タケネ

ートL1128)の換りに、ポリイソシアネート化合物(数平均分子量1980、商品名タケネートL2710、武田薬品社製)60.1部を加え、二次的に使用するポリイソシアネート化合物(タケネートL1128)を31.2部使用して、(水酸基とイソシアネート基の当量比(NCO/OH)を0.85とすることは変わらない)、比較例9と同様にして粘着テープを得た。

< 比較例12 >

比較例10において、ポリイソシアネート化合物(タケネートL1128)の換りに、ポリイソシアネート化合物(タケネートL2710)26.8部配合し、二次的に使用するポリイソシアネート化合物(タケネートL1128)を18.8部使用して、比較例9と同様にして粘着テープを得た。

比較例9～12の粘着テープの物性を実施例17～22と比較すると、SP粘着力においては同等であるものの、ボールタック及び低温展開力が劣り、特に低温での使用には不便であること

が確認^きされた。

尚、比較例9～12においては、高分子化したポリオール化合物とポリイソシアネート化合物を反応させる時に、水酸基とイソシアネート基の当量比(NCO/OH)が0.85未満である時は反応生成物の固化は見られなかった。(以下空白)

表II 粘着テープの物性

実験番号	SP粘着力 (g/20mm)	ボールタック	保持力 (mm)	低温展開力 (g/20mm)
実施例 1	780	31	ズレなし	—
" 2	820	27	"	—
" 3	640	26	"	—
" 4	840	29	"	—
" 5	840	24	"	—
" 6	710	24	"	—
" 7	640	24	"	—
" 8	880	31	"	—
" 9	810	32	"	—
" 10	760	27	"	—
" 11	620	24	"	—
" 12	850	31	"	—
" 13	830	29	"	—
" 14	680	27	"	—
" 15	650	24	"	—
" 16	840	31	"	—
" 17	415	21	※ /	2800
" 18	430	23	※ /	3200
" 19	370	20	※ /	3400
" 20	430	27	※ /	3600
" 21	430	27	※ /	2700
" 22	345	20	※ /	3900
" 23	310	17	※ /	—
" 24	440	20	※ /	—
" 25	410	22	※ /	—
" 26	420	24	※ /	—
" 27	360	26	※ /	—

実施例 28	420	28	※ /	—
" 29	410	28	※ /	—
" 30	350	26	※ /	—
" 31	320	17	※ /	—
" 32	450	24	※ /	—
比較例 1	480	24	1.2	—
" 2	510	26	1.8	—
" 3	520	27	落下	—
" 4	470	24	1.4	—
" 5	310	15	2.2	—
" 6	310	22	落下	—
" 7	190	11	※ /	—
" 8	110	11	※ /	—
" 9	405	16	※ /	1050
" 10	380	14	※ /	810
" 11	390	12	※ /	450
" 12	320	10	※ /	550

※ 基材が軟質塩化ビニルでは、基材が伸びて保持力は測定できない。

特許出願人

横水化学工業株式会社

代表者 藤 沼 基 利